

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-067687

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(51)Int.Cl.

C07F 13/00
D06L 3/02

(21)Application number : 07-185094

(71)Applicant : CIBA GEIGY AG

(22)Date of filing : 21.07.1995

(72)Inventor : BACHER JEAN-PIERRE
ECKHARDT CLAUDE
REINEHR DIETER

(30)Priority

Priority number : 94 9414690
94 9425322

Priority date : 21.07.1994
15.12.1994

Priority country : GB

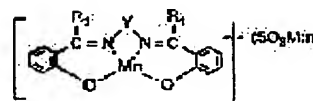
GB

(54) FABRIC BLEACHING COMPOSITION

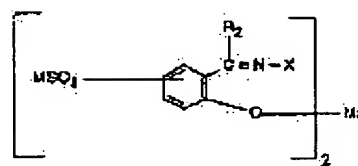
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a fabric bleaching composition containing a peroxy compound and a bleach activating agent comprising a specific water-soluble manganese complex salt as effective components and achieving remarkably excellent bleaching effect compared with the single use of the peroxy compound.

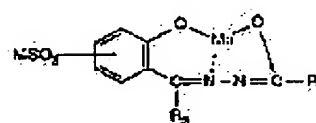
SOLUTION: The objective fabric bleaching composition giving a bleaching effect 3-5 times as high as the effect attained by the single use of a peroxy compound can be produced by compounding (A) a peroxy compound (e.g. peroxy lauric acid) with (B) 0.0005-0.5 wt.% (in terms of manganese) of one or more kinds of water-soluble manganese complex salt expressed by formula I [R₁ is H, a (substituted)alkyl, a cycloalkyl or an aryl; Y is a (substituted) alkylene or cyclohexylene; M is a cation formed from H, an alkali metal, ammonium or an amine; (n) is 0 or 1-3], formula II [R₂ is same as R₁; X is OH, NH₂, a substituted(alkyl) or a (substituted) aryl], formula III (R₄ is same as R₁) or the like.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.07.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-67687

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 F 13/00

D 0 6 L 3/02

識別記号

A 9155-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数47 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平7-185094

(22) 出願日 平成7年(1995)7月21日

(31) 優先権主張番号 9 4 1 4 6 9 0 . 9

(32) 優先日 1994年7月21日

(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(31) 優先権主張番号 9 4 2 5 3 2 2 . 6

(32) 優先日 1994年12月15日

(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

(71) 出願人 390023146

チバーガイギー アクチエンゲゼルシャフ
トC I B A - G E I G Y A K T I E N G E
S E L L S C H A F Tスイス国 4002 パーゼル クリベックシ
ュトラーセ 141

(72) 発明者 ジャン-ピエール バシェ

フランス国, 68220 ブッシュヴィラー,
リュウ デ ベルジェ 9

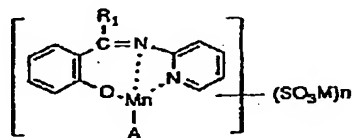
(74) 代理人 弁理士 岡部 正夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 布地漂白組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】下記成分を含有する布地漂白組成物 (a) ペル
オキシ化合物、および (b) 下記式等で示される水溶性
マンガン錯塩を、マンガンの重量%で、0. 0 0 0 5 乃
至 0. 5 %。



具体的には、各種成分を使用して標準粉末洗剤をつくり
過ホウ酸ナトリウム水和物 1. 1 3 g / l および式の
化合物 0. 0 1 5 g / l を含有する水性洗濯剤を調製し
た。

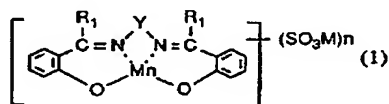
【効果】これらの布地漂白組成物を使用すると、過ホウ
酸塩を単独で使用した場合に比較して 3 乃至 5 倍の漂白
効果が得られる。

【特許請求の範囲】

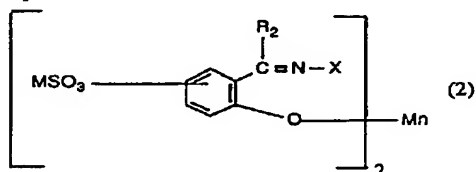
【請求項1】 下記成分を含有する布地漂白組成物

(a) ペルオキシ化合物、および (b) 下記式 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17) または (18) のいずれか1つを有する1種またはそれ以上の水溶性マンガン錯塩を、マンガンの重量%で、0.00 0.5乃至0.5%

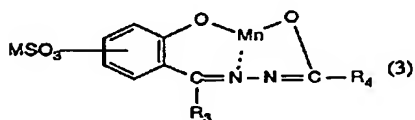
【化1】



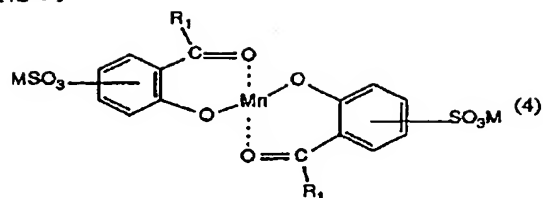
【化2】



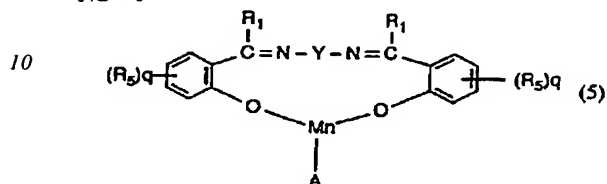
【化3】



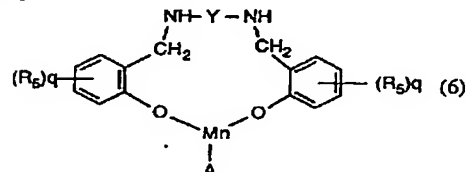
* 【化4】



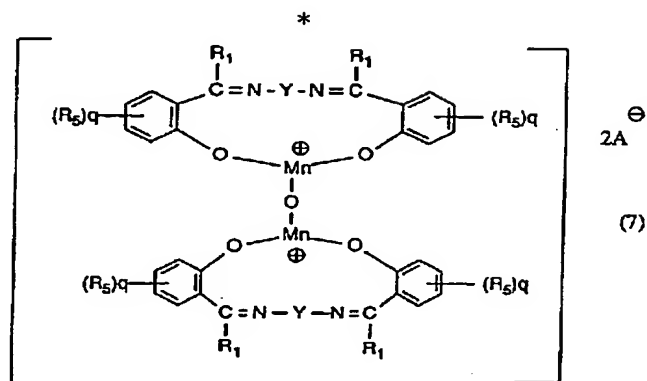
【化5】



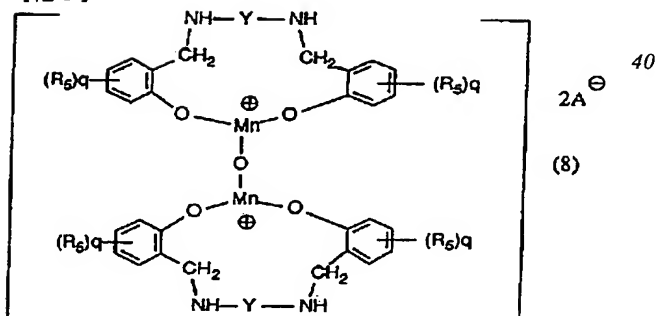
【化6】



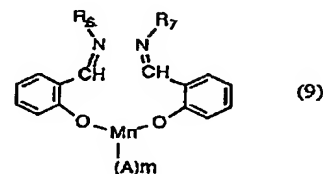
【化7】



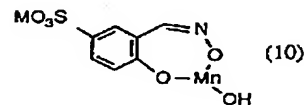
【化8】



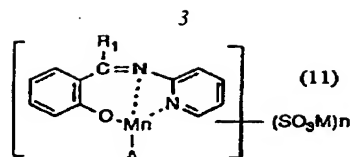
【化9】



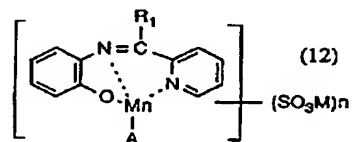
【化10】



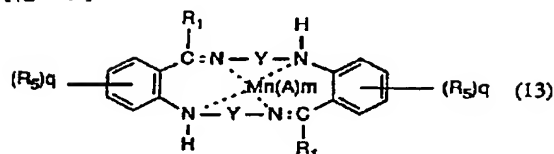
【化11】



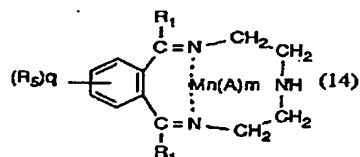
【化12】



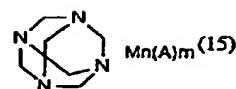
【化13】



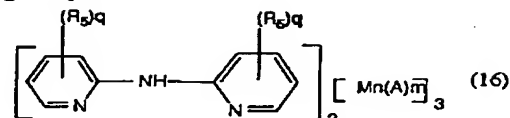
【化14】



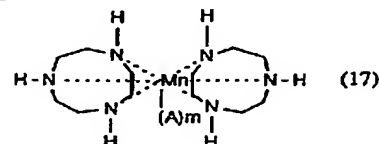
* 【化15】



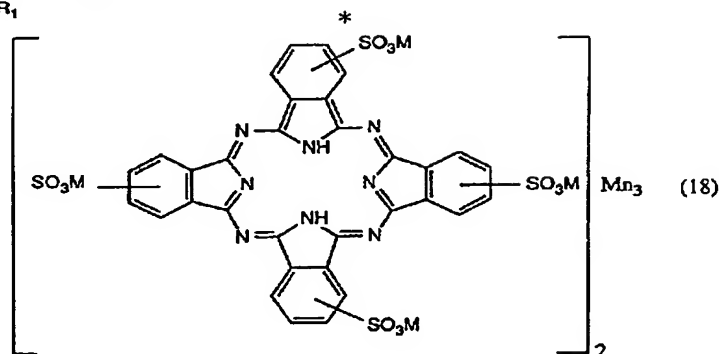
【化16】



10 【化17】

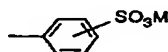


【化18】



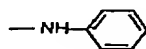
【式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は同種または異種であって、それぞれ水素、場合によっては置換されたアルキル、シクロアルキルまたはアリールであり、 R_5 は水素、場合によっては置換されたアルキル、場合によっては置換されたアルコキシ、ハロゲン、シアノ、 N （場合によっては置換されたアルキル） $_2$ 、 N^+ （場合によっては置換されたアルキル） $_3$ 、または水溶性化基であり、 R_6 と R_7 とは互いに同種または異種であって、 $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、下記式の基

【化19】



または下記式の基

【化20】



であり、 Y は場合によっては置換されたアルキレンまた

はシクロヘキシレンであり、 X は OH 、 NH_2 、場合によっては置換されたアルキル、または場合によっては置換されたアリールであり、 n は0、1、2または3であり、 M は水素、アルカリ金属原子、アンモニウム、またはアミンから形成された陽イオンであり、 m は2または3であり、 q は0、1、2または3であり、 A は陰イオンである】。

【請求項2】 下記成分を含有する請求項1記載の組成物（a）ペルオキシ化合物（b）式（1）乃至式（18）のいずれか1つを有する1種またはそれ以上のマンガン錯塩を、マンガンの重量%で、0.005乃至0.05%。

【請求項3】 水溶性化基 R_5 が SO_3M （ここにおいて、 M は請求項1において定義した通りである）である請求項1または2記載の組成物。

【請求項4】 各 R_1 が水素であり、 Y がエチレンブリッジ、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である。

5

2 $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ であり、そしてnが2である式(1)の錯塩が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 1つのスルホ基が各ベンゼン環中に存在する請求項4記載の組成物。

【請求項6】 スルホ基が酸素原子に対してパラ位置にある請求項5記載の組成物。

【請求項7】 R_2 が水素であり、そしてXがOHである式(2)の錯塩が存在する請求項1乃至3記載のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】 R_3 が水素であり、そして R_4 が水素、メチルまたはフェニルである式(3)の錯塩が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】 各 SO_3M 基が各酸素原子に対してパラ位置にある請求項8記載の組成物。

【請求項10】 R_1 が水素である式(4)の錯塩が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項11】 各 SO_3M 基が各酸素原子に対してパラ位置にある請求項10記載の組成物。

【請求項12】 R_1 が水素またはメチルであり、qが1であり、 R_5 が水素、メチルまたは SO_3Na であり、Yが $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ またはシクロヘキシレンであり、そしてAが塩化物、塩素酸塩、酢酸塩、ヒドロキシル、メトキシまたは PF_6 陰イオンである式(5)、(6)、(7)または(8)の錯塩が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項13】 各 SO_3Na 基が各酸素原子に対してパラ位置にある請求項12記載の組成物。

【請求項14】 R_6 と R_7 とが同種であり、そしてAは、それが存在する場合には、酢酸塩である式(9)の錯塩が存在する請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項15】 R_1 が水素であり、nが0であり、そしてAが酢酸塩である式(11)または(12)の化合物が使用される請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項16】 R_1 が水素であり、mが2または3であり、そしてAが酢酸塩である式(13)の化合物が使用される請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項17】 R_1 が水素であり、mが2であり、そしてAが塩化物である式(14)の化合物が使用される請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項18】 mが2であり、そしてAが塩化物である式(15)の化合物が使用される請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項19】 mが2であり、そしてAが酢酸塩である式(16)の化合物が使用される請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

【請求項20】 Aが過塩素酸塩である式(17)の化合物が使用される請求項1乃至3のいずれかに記載の組成物。

6

【請求項21】 ペルオキシ化合物(a)が過酸化水素、過酸化水素を遊離する化合物、ペルオキシ酸、ペルオキシ酸漂白前駆物質またはこれらの混合物である前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項22】 過酸化水素を遊離する化合物がアルカリ金属過酸化物、アルカリ金属過ホウ酸塩、アルカリ金属過炭酸塩、アルカリ金属過リン酸塩またはアルカリ金属過硫酸塩；ペルオキシラウリン酸、ペルオキシ安息香酸、ジペルオキシイソフタル酸、1、12-ジペルオキシシロデカンジオン酸または過酸化尿素；またはこれらの混合物である請求項21記載の組成物。

【請求項23】 過酸化水素を遊離する化合物が過炭酸ナトリウムまたは過ホウ酸ナトリウムである請求項22記載の組成物。

【請求項24】 ペルオキシ酸漂白前駆物質が下記のいずれかである請求項21記載の組成物：ベンゾ(4H)-1、3-オキサジン-4-オン誘導体、2-(N、N、N-トリメチルアンモニウム)エチルナトリウム-4-スルホフェニルカーボネートクロライド(SPC C)、N-オクチル-N、N-ジメチル-N-10-カーボフェノキシデシルアンモニウムクロライド(OD C)、3-(N、N、N-トリメチルアンモニウム)プロピルナトリウム-4-スルホフェニルカルボキシレート、N、N、N-トリメチルアンモニウムトルイルオキシベンゼンスルホナート、ナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホナート(SBOBS)、N、N、N'-N'-テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホナート、ナトリウム-4-メチル-3-ベンゾイルオキシベンゾエート、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホナート(NOBS)。

【請求項25】 ペルオキシ酸漂白前駆物質が置換2-フェニル-ベンゾ(4H)-1、3-オキサジン-4-オン、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホナートまたはN、N、N'-N'-テトラアセチルエチレンジアミンである請求項24記載の組成物。

【請求項26】 ペルオキシ化合物の量が、組成物の全重量を基準にして、0.5乃至50重量%である請求項21記載の組成物。

【請求項27】 ペルオキシ化合物の量が、組成物の全重量を基準にして、2乃至20重量%である請求項26記載の組成物。

【請求項28】 さらに界面活性剤および洗剤ビルダーを含有している前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項29】 陰イオン界面活性剤および／または非イオン界面活性剤を5乃至50%含有している請求項28記載の組成物。

【請求項30】 陰イオン界面活性剤および／または非イオン界面活性剤を5乃至25%含有している請求項29記載の組成物。

7

【請求項 3 1】 陰イオン界面活性剤が、スルファート、スルホナートまたはカルボキシレート界面活性剤、あるいはそれらの混合物である請求項 2 9 または 3 0 記載の組成物。

【請求項 3 2】 非イオン界面活性剤が、1 分子当り 3 乃至 8 モルのエチレンオキシドを有するエチレンオキシドと C₉-C₁₅ 第一アルコールとの縮合物である請求項 2 9 または 3 0 記載の組成物。

【請求項 3 3】 洗剤ビルダーを 5 乃至 8 0 % 含有する請求項 2 8 記載の組成物。

【請求項 3 4】 洗剤ビルダーを 1 0 乃至 6 0 % 含有する請求項 3 3 記載の組成物。

【請求項 3 5】 洗剤ビルダーが、アルカリ金属リン酸塩；炭酸塩または炭酸水素塩；ケイ酸塩；アルミノケイ酸塩；ポリカルボキシレート；ポリカルボン酸；有機リン酸塩；アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホナート）；またはこれらの混合物である請求項 1 記載 3 3 または 3 4 記載の組成物。

【請求項 3 6】 プロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、オキシダーゼまたはアミラーゼ酵素が存在する前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 3 7】 粉末または顆粒の形状である前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 3 8】 液状であり、水を 0 乃至 5 % 含有している請求項 1 乃至 3 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 3 9】 液状であり、水を 0 乃至 1 % 含有している請求項 3 8 記載の組成物。

【請求項 4 0】 各成分を乾燥状態において混合することを特徴とする請求項 3 1 記載の組成物の製造方法。

【請求項 4 1】 成分（a）と（b）とを除いて全成分を含有している水性スラリーを噴霧乾燥することによってベース粉末を製造し；次にこのベース粉末に成分（a）と（b）とを乾式混合することによって、成分（a）と（b）とを添加する請求項 3 7 記載の組成物の製造方法。

【請求項 4 2】 界面活性剤成分とビルダー成分とを含有する水性スラリーに成分（b）を添加し、次に、成分

8

（a）を乾式混合する前に、このスラリーを噴霧乾燥する請求項 3 7 記載の組成物の製造方法。

【請求項 4 3】 陰イオン界面活性剤成分とビルダー成分とを含有している水性スラリー中に非イオン界面活性剤成分が全く存在しないかまたはごく一部分存在するだけであり；成分（b）を非イオン界面活性剤成分に配合し、これを噴霧乾燥されたベース粉末に加え；そして最後に、この混合物に成分（a）を乾式混合する請求項 3 7 記載の組成物の製造方法。

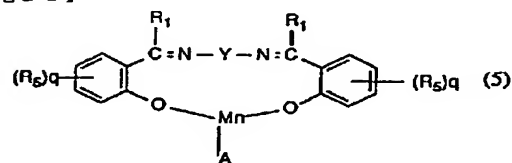
10 【請求項 4 4】 漂白および／またはクリーニングされるべき布地を請求項 1 乃至 3 9 のいずれかに記載の布地漂白組成物の有効量と接触させることを特徴とする漂白および／またはクリーニング方法。

【請求項 4 5】 使用される布地漂白組成物の量が、マンガン錯塩（b）の量が漂白および／またはクリーニング浴にマンガン 0. 0 0 1 乃至 1 0 0 ppm を与えるような量である請求項 4 4 記載の方法。

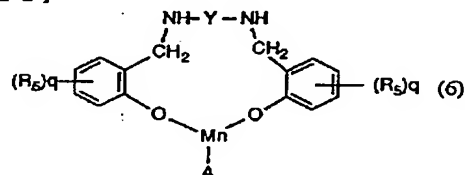
20 【請求項 4 6】 使用される布地漂白組成物の量が、マンガン錯塩（b）の量が漂白および／またはクリーニング浴にマンガン 0. 0 1 乃至 2 0 ppm を与えるような量である請求項 4 5 記載の方法。

【請求項 4 7】 下記式のいずれか 1 つを有する化合物：

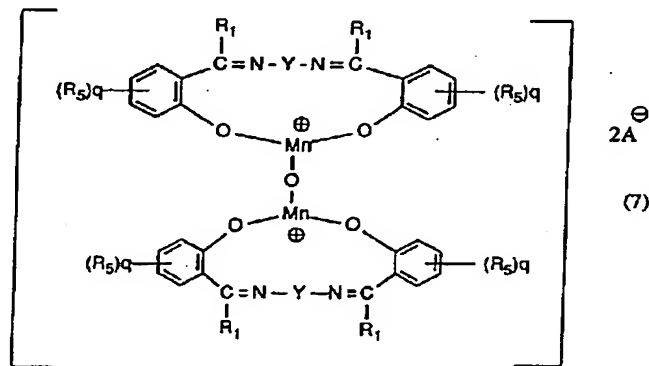
【化 2 1】



30 【化 2 2】

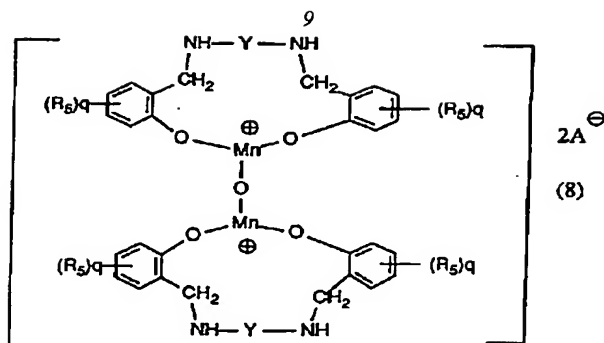


【化 2 3】

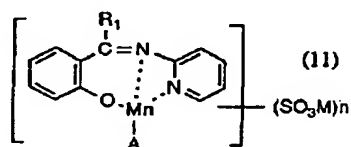


【化 2 4】

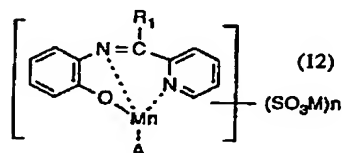
50



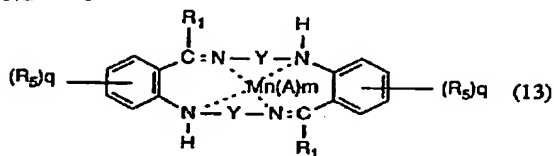
【化 25】



【化 26】

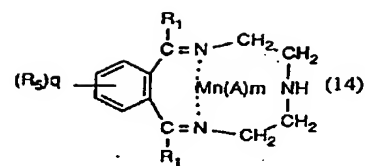


【化 27】

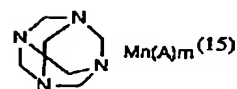


(6)

* 【化 28】

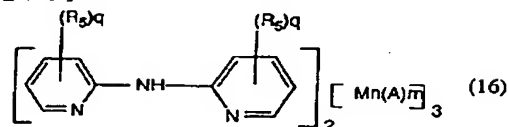


【化 29】

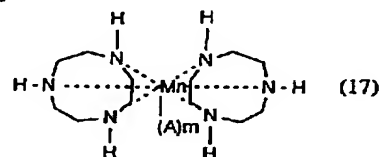


10

【化 30】

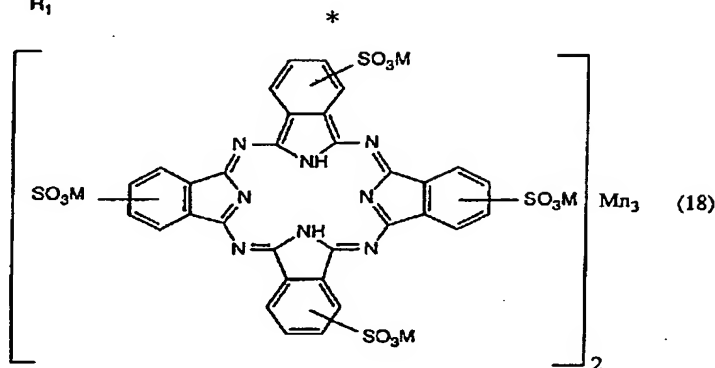


【化 31】



20

【化 32】



(上記各式中、 R_1 、 R_5 、 m 、 n 、 q および A は請求項 1 において定義した通りである、ただし式 (5) の化合物においては q は 2 または 3 である)。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ペルオキシ化合物と、漂白活性剤としてのマンガン錯塩とを含有する布地漂白組成物に関する。

【0002】過酸化漂白剤を含有する漂白組成物は周知である。この種の組成物においては、漂白剤は、茶、コーヒー、果物、ワインなどの普通の家庭の汚れ（しみ）を、煮沸温度において汚染衣類から除去する働きを

40 する。洗濯温度が 60℃以下に下がると、漂白剤の効力は温度の低下に相応して低下する。

【0003】また、ある種の重金属イオンまたはその錯塩が過酸化水素の分解、あるいは過酸化水素を遊離する化合物の分解を触媒し、60℃以下の温度においても過酸化化合物を有効とするように働くことも周知である。たとえば、米国特許第 5114611 号明細書には、遷移金属（ Mn 、 Co 、 Fe または Cu ）の非（大）環状配位子、好ましくは 2、2-ビスピリジルアミンまたは 2、2-ビスピリジリメタンとの錯塩によるペルオキシ化合物の活性化が記載されている。さらにま

11

た、米国特許第5114606号明細書には、ペルオキシ化合物のための漂白触媒として使用されるマンガン錯塩が記載されている。この錯塩は、マンガンII、IIIまたはIVまたはこれらの混合物と、その分子構造中に少なくとも3個の連続C-OH基を有している非カルボキシレートポリヒドロキシ化合物、好ましくはソルビトールである配位子との水溶性錯塩である。

【0004】漂白剤または洗剤にペルオキシ化合物のための活性化剤として金属錯塩を使用することに関するその他の開示が、下記特許明細書に見られる：米国特許第5227084号明細書、米国特許第5194416号明細書、米国特許第4728455号明細書、米国特許第4478733号明細書、米国特許第4430243号明細書、欧州特許第A-549271号明細書、欧州特許第A-549272号明細書、欧州特許第A-544519号明細書、欧州特許第A-544490号明細書、欧州特許第A-544440号明細書、欧州特許第A-509787号明細書、欧州特許第A-458397号明細書、欧州特許第A-458398号明細書。

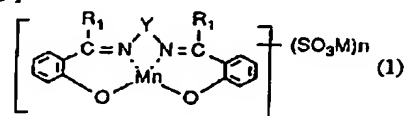
【0005】誠に驚くべきことながら、今回、他のある種のマンガン錯塩がペルオキシ化合物のための優れた漂白触媒であり、既知の漂白触媒と比較して、低い洗濯温度（たとえば15乃至40℃）および／または短い洗濯時間において向上された漂白効果をもたらすことが見いだされた。したがって、本発明は下記の布地漂白組成物を提供する。本発明の漂白剤組成物は下記成分を含有することを特徴とする：

12

- * (a) ペルオキシ化合物、および (b) 下記の式 (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16)、(17) または (18) のいずれか1つを有する1種またはそれ以上の水溶性マンガン錯塩を、マンガンの重量%で、0.0005乃至0.5%、好ましくは0.005乃至0.05%。

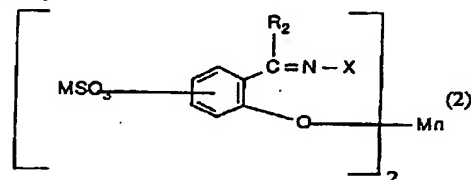
【化33】

10

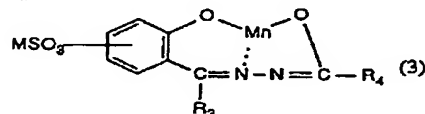


【化34】

20

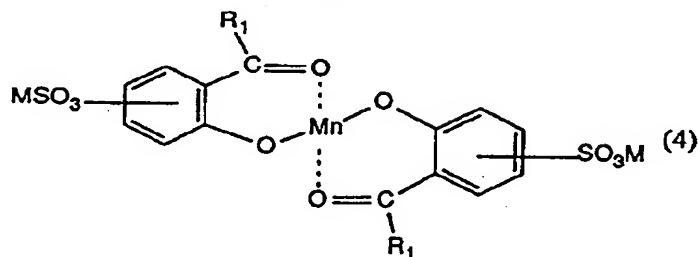


【化35】

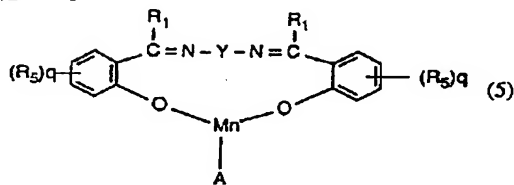


【化36】

*

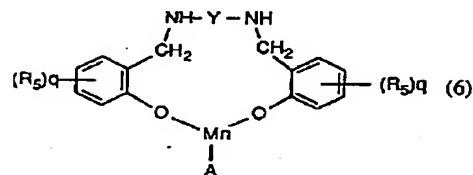


【化37】



【化38】

40

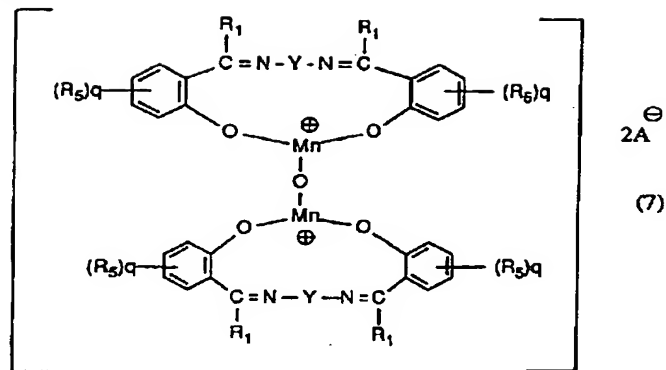


【化39】

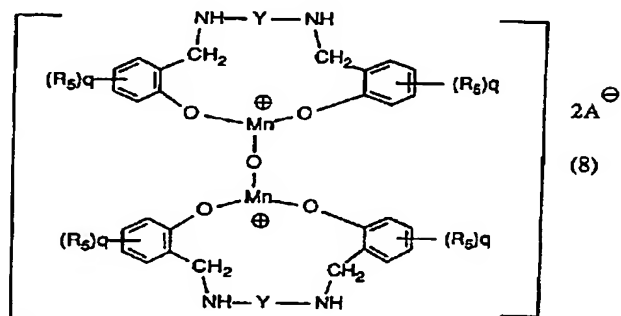
(8)

13

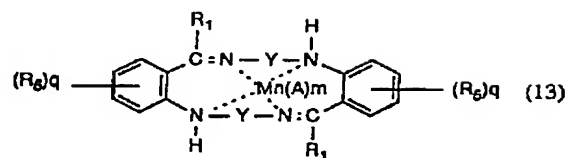
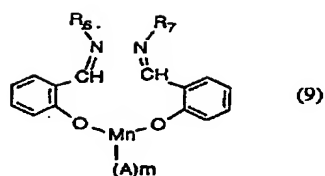
14



【化 4 0】

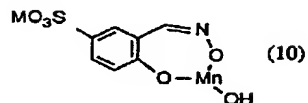


【化 4 1】

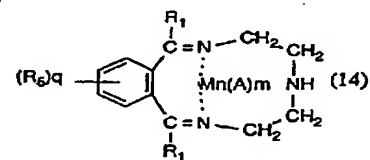


【化 4 6】

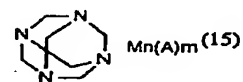
【化 4 2】



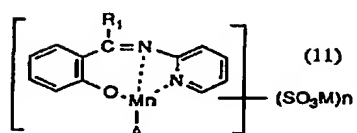
30



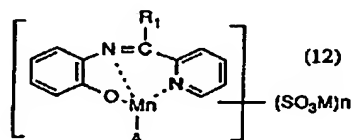
【化 4 7】



【化 4 3】



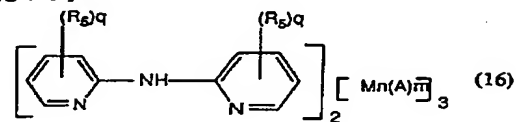
【化 4 4】



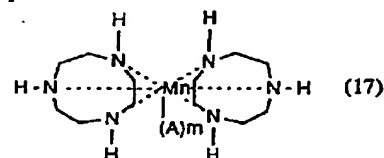
【化 4 5】

【化 4 8】

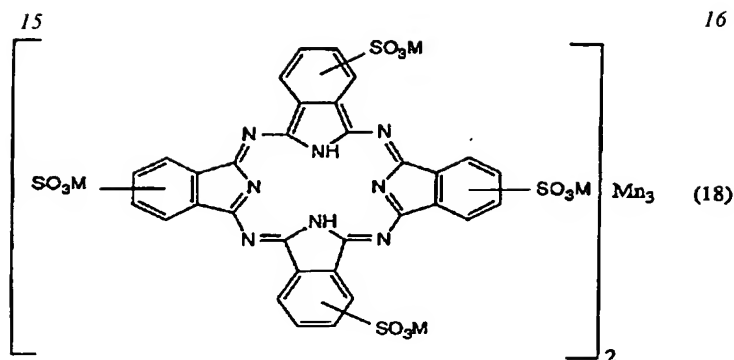
40



【化 4 9】



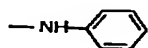
【化 5 0】



【0006】上記各式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は同種または異種であって、それぞれ水素、場合によっては置換されたアルキル、シクロアルキルまたはアリールであり、 R_5 は水素、場合によっては置換されたアルキル、場合によっては置換されたアルコキシ、ハロゲン、シアノ、 N （場合によっては置換されたアルキル） $_2$ 、 N^+ （場合によっては置換されたアルキル） $_3$ 、または水溶性化基特に SO_3M であり、 R_6 と R_7 とは同種または異種であって、それぞれ $\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ 、下記式の基



または下記式の基
【化52】



であり、 Y は場合によっては置換されたアルキレンまたはシクロヘキシレンであり、 X は OH 、 NH_2 、場合によっては置換されたアルキル、または場合によっては置換されたアリールであり、 n は0、1、2または3であり、 M は水素、アルカリ金属原子、アンモニウム、またはアミンから形成された陽イオンであり、 m は2または3であり、 q は0、1、2または3であり、 A は陰イオンである。

【0007】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および X の中の1つまたはそれ以上が場合によっては置換されたアルキル基である場合には、それは好ましくは C_1-C_{12} アルキル、特に C_1-C_4 アルキルである。このアルキル基は直鎖状または分枝状であり得、そして場合によっては、たとえばフッ素、塩素、臭素のごときハロゲン、メトキシ、エトキシのごとき C_1-C_4 アルコキシ、フェニルまたはカルボキシル、アセチルのごとき C_1-C_4 アルコシカルボニル、あるいはモノ-またはジ- C_1-C_4 アルキル化アミノ基などによって置換されていてもよい。

【0008】 R_5 が場合によっては置換されたアルコキシ基である場合、それは好ましくは C_1-C_8 アルコキシ、特に C_1-C_4 アルコキシである。このアルコキシ基は分枝状または非分枝状であり得、そして場合によっては、たとえばフッ素、塩素、臭素のごときハロゲン、メトキシ、エトキシのごとき C_1-C_4 アルコキシ、フェニルま

たはカルボキシル、アセチルのごとき C_1-C_4 アルコシカルボニル、あるいはモノ-またはジ- C_1-C_4 アルキル化アミノ基などによって置換されていてもよい。 R_5 が意味するハロゲン原子は、好ましくは臭素原子、特に塩素原子である。 R_5 が意味する N （場合によっては置換されたアルキル） $_2$ は、好ましくは N （場合によっては置換された C_1-C_4 アルキル） $_2$ 、特に N （メチル） $_2$ または N （エチル） $_2$ である。 R_5 が意味する N^+ （場合によっては置換されたアルキル） $_3$ は、好ましくは N^+ （場合によっては置換された C_1-C_4 アルキル） $_3$ 、特に N^+ （メチル） $_3$ または N^+ （エチル） $_3$ である。

【0009】 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 のうちの1つまたはそれ以上がシクロアルキルである場合、これらは、たとえば C_1-C_4 アルキルまたは C_1-C_4 アルコキシによって置換されてもよい。

【0010】 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および X の中の1つまたはそれ以上が場合によっては置換されたアリール基である場合、これらは好ましくは下記によって置換されていてもよいフェニルまたはナフチル基である。 C_1-C_4 アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル； C_1-C_4 アルコキシたとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ；ハロゲン、たとえばフッ素、塩素、臭素； C_2-C_5 アルカノイルアミノ、たとえばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ；ニトロ；スルホ；ジアルキル化アミノ。

【0011】 Y が C_2-C_4 アルキレン残基である場合、それは好ましくは C_2-C_4 -アルキレン残基、特に $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ブリッジである。 Y は、さらに酸素または特に窒素によって中断された C_2-C_8 アルキレン残基、特に $-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-\text{N}-(\text{CH}_2)_2-$ または $-(\text{CH}_2)-\text{N}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_2-$ ブリッジでありうる。

【0012】陰イオン A の例はハロゲン化物特に塩化物、塩素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、ヒドロキシ、メトキシ、 BF_4 、 PF_6 、カルボン酸塩特に酢酸塩、トリフレートまたはトシレートなどである。

【0013】式(1)の化合物については、好ましくは

各 R_1 は水素、 Y はエチレンブリッジであり、そして n は2であり、そして各ベンゼン環において好ましくは1個のスルホ基が、酸素原子に対して特にパラ位置に存在する。

【0014】式(2)の化合物については、好ましくは R_2 が水素であり、そして X が OH である。式(3)の化合物については、 R_3 が水素であり、そして R_4 が水素、メチル、または特にフェニルである式(3)の化合物が好ましい。特に好ましい化合物は、 SO_3 M基が酸素原子に対してパラ位置にあるものである。式(4)の化合物については、 R_1 が水素であるもの、そしてより特定的には各 SO_3 M基が各酸素原子に対してパラ位置にあるものが好ましい。式(5)、(6)、(7)および(8)の化合物については、 R_1 が水素またはメチルであり、 q が1であり、 R_5 が水素、メチルまたは SO_3 Na (これは、特に好ましくは酸素原子に対してパラ位置に存在する)であり、 Y が $-CH_2-CH_2-$ またはシクロヘキシンであり、そして A が塩化物、塩素酸塩、酢酸塩、ヒドロキシ、メトキシまたは PF_6 陰イオンである化合物が好ましい。式(9)の化合物については、好ましくは、 R_6 と R_7 が同種であり、そして、 A は、それが存在する場合には、好ましくは酢酸塩である。式(11)または(12)の化合物については、 R_1 が水素であり、 n が0であり、そして A が酢酸塩であるのが好ましい。式(13)の化合物については、 R_1 が水素であり、 m が2または3であり、そして A が酢酸塩であるのが好ましい。式(14)の化合物については、 R_1 が水素であり、 m が2であり、そして A が Cl であるのが好ましい。式(15)の化合物については、 m が2であり、そして A が塩化物であるのが好ましい。式(16)の化合物については、好ましくは m は2であり、そして A は酢酸塩である。式(17)の化合物においては、 A は好ましくは過塩素酸塩である。

【0015】式(1)乃至(18)の化合物においては、それらが中性の形、すなわち M が存在する場合には、それが水素以外のもの、好ましくはアルカリ金属、特にナトリウムから形成された陽イオン、またはアミンから形成された陽イオンである形で使用されるのが好ましい。

【0016】さらに、式(1)乃至(4)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)および(18)の化合物においては、それらの各ベンゼン環は、スルホ基のほかに、さらに1個またはそれ以上の置換基、たとえば C_1-C_4 アルキル、 C_1-C_4 アルコキシ、ハロゲン、シアノまたはニトロを含有することができる。

【0017】 q が2、3または4である式(5)のマンガニ錯塩、および式(6)、(7)、(8)ならびに式(11)乃至(17)のマンガニ錯塩は新規化合物であると確信される。したがって、これら新規化合物も本発

明の対象である。式(5)の化合物は、少なくとも一部は国際特許WO93/03838号明細書に記載されている。式(5)、(6)および(10)乃至(18)の化合物は既知の方法によって、たとえば類似する銅錯塩に関する米国特許第4655785号明細書に開示されている方法と同様な方法によって製造することができる。式(7)および(8)の化合物は、対応する式(5)または式(6)の化合物の酸化カップリングによって製造することができる。

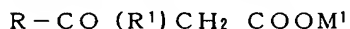
10 【0018】本発明の布地漂白組成物のペルオキシ化合物(a)は、過酸化水素、過酸化水素を遊離する化合物、ペルオキシ酸、ペルオキシ酸漂白前駆物質、またはこれらの混合物でありうる。

【0019】過酸化水素を遊離する化合物は周知であり、たとえば次のようなものが例示される。アルカリ金属過酸化物、アルカリ金属過ホウ酸塩、アルカリ金属過炭酸塩、アルカリ金属過リン酸塩またはアルカリ金属過硫酸塩のごとき無機化合物；ペルオキシラウリン酸、ペルオキシ安息香酸、1、12-ジペルオキシドデカン酸、ジペルオキシイソフタル酸または過酸化尿素のごとき有機化合物；およびこれらの混合物。好ましいのはペル炭酸ナトリウム、ペルホウ酸ナトリウム特にペルホウ酸ナトリウム一水和物である。

【0020】ペルオキシ酸化合物およびペルオキシ酸漂白前駆物質も既知であり、これら化合物を記載した参考文献のまとめが上記の米国特許第5114606号明細書に示されている。ペルオキシ酸漂白前駆物質の例は以下のものである：ベンゾ(4H)-1、3-オキサジン-4-オン誘導体、特に置換された2-フェニルベンゾ(4H)-1、3-オキサジン-4-オン、2-(N、N、N-トリメチルアンモニウム)エチルナトリウム-4-スルホフェニルカーボネートクロライド(SPC)、N-オクチル-N、N-ジメチル-N-10-カーボフェノキシデシルアンモニウムクロライド(ODC)、3-(N、N、N-トリメチルアンモニウム)プロピルナトリウム-4-スルホフェニルカルボキシレート、N、N、N-トリメチルアンモニウムトリルオキシベンゼンスルホナート、ナトリウム-4-ベンゾイルオキシベンゼンスルホナート(SBOBS)、N、N、N'-N'-テトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、ナトリウム-1-メチル-2-ベンゾイルオキシベンゼン-4-スルホナート、ナトリウム-4-メチル-3-ベンゾイルオキシベンゾエート、ナトリウムノナノイルオキシベンゼンスルホナート(NOBS)。好ましいのは、置換2-フェニルベンゾ(4H)-1、3-オキサジン-4-オンとNOBSとTAED前駆物質とである。本発明による布地漂白組成物中のペルオキシ化合物の量は、組成物の全量を基準にして、好ましくは0.5乃至50重量%、特に好ましくは2乃至20重量%である。

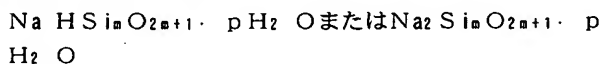
19

【0021】本発明の布地漂白組成物は、好ましくはさらに界面活性剤と洗剤ビルダー成分とを含有する。界面活性剤成分は、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤または両者の混合物が好ましく、そして本布地漂白組成物の全量を基準にして5乃至50重量%、特に5乃至25重量%の量で存在するのが好ましい。陰イオン界面活性剤成分は、たとえばスルファート、スルホナート、カルボキシレート界面活性剤、またはこれらの混合物でありうる。好ましいスルファートは、アルキル部分に12乃至22個の炭素原子を有するアルキルスルファートであり、場合によってはアルキル部分に10乃至20個の炭素原子を有するアルキルエトキシスルファートと組み合わせられてもよい。好ましいスルホナートの例は、アルキル部分に9乃至15個の炭素原子を有するアルキルベンゼンスルホナートである。いずれの場合にも、その陽イオンは好ましくはアルカリ金属、特にナトリウムである。好ましいカルボキシレートは下記式のアルカリ金属サルコシネートである：



(式中、Rはアルキルまたはアルケニル基に9乃至17個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニルであり、R¹はC₁-C₄アルキルであり、M¹はアルカリ金属である)。非イオン界面活性剤成分は、たとえば1分子あたり3乃至8モルのエチレンオキシドを有する、エチレンオキシドとC₉-C₁₅第一アルコールとの縮合物でありうる。

【0022】洗剤ビルダー成分は、好ましくは、本布地漂白組成物の全量を基準にして5乃至80重量%、特に10乃至60重量%の量で存在する。この成分の例は、アルカリ金属リン酸塩、特にトリポリリン酸塩；炭酸塩または炭酸水素塩、特にそのナトリウム塩；ケイ酸塩；アルミノケイ酸塩；ポリカルボキシレート；ポリカルボン酸；有機リン酸エステル；アミノアルキレンポリ（アルキレンホスホナート）；あるいはこれらの混合物などである。好ましいケイ酸塩は、下記式の結晶積層化ケイ酸ナトリウムである：



(式中、mは1、9乃至4であり、pは0乃至20である)。好ましいアルミノケイ酸塩は、ゼオライトA、B、XおよびHSなどの名称で市販されている合成材料、またはこれらの混合物である。好ましいのはゼオライトAである。好ましいポリカルボキシレートの例は、ヒドロキシポリカルボキシレート、特にシトラート、ポリアクリレート、およびその無水マレイン酸との共重合体である。好ましいポリカルボン酸の例は、ニトリロトリ酢酸およびエチレンジアミンテトラ酢酸である。好ましい有機ホスホナートまたはアミノアルキレンポリ（アルキレンホスホナート）は下記のものである：アルカリ金属エタン1-ヒドロキシジホスホナート、ニトリロト

20

リメチレンホスホナート、エチレンジアミンテトラメチレンホスホナート、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホナート。

【0023】本発明の布地漂白組成物は、すでに記載した成分のほかに、さらに次のような成分を含有することができる。1種またはそれ以上の蛍光増白剤、たとえばビスートリアジニルアミノースチルベンジスルホン酸、ビスートリアゾリルースチルベンジスルホン酸、ビスースチリル-ビフェニル、ビスーベンゾフラニルビフェニル、ビスーベンゾオキサリル誘導体、ビスーベンゾイミダゾリル誘導体、クマリン誘導体、ピラゾリン誘導体；汚れ沈殿防止剤、たとえばナトリウムカルボキシメチルセルロース；pH調整のための塩、たとえばアルカリ金属ケイ酸塩またはアルカリ土類金属ケイ酸塩；泡調剤、たとえばセッケン；噴霧乾燥および顆粒化特性を調節するための塩、たとえば硫酸ナトリウム；香料；さらに所望適当な場合には、静電防止および柔軟剤、たとえばスメクタイトクレイ；酵素、たとえばプロテアーゼ、セルラーゼ、リパーゼ、オキシダーゼ、アミラーゼ；光漂白剤；顔料および/または色直し剤。もちろん、これらの添加剤成分は使用される漂白系に対して安定なものでなければならない。

【0024】本発明の布地漂白組成物のために特に好ましい助添加剤(co-additive)は、洗濯の間に不安定染料が布の間を移動するのを防止するのに役立つ既知の重合体である。このような重合体の好ましい例は、場合によっては陰イオンまたは陽イオン置換分を挿入することによって変性されたポリビニルピロリドン、特に分子量が5000乃至60000とりわけ10000乃至50000の範囲であるポリビニルピロリドンである。好ましくは、このような重合体は、洗剤の重量を基準にして、0.05乃至5重量%、特に好ましくは0.2乃至1.7重量%の量で使用される。本発明の布地漂白組成物の製造は、任意の常用技術によって実施することができる。

【0025】本布地漂白組成物は固体として製造することができる。また、水を5重量%以上は含有しない、好ましくは水の含量が0乃至1重量%であり、たとえば英国特許第2158454号明細書に記載のごとき、非イオン界面活性剤にビルダーを懸濁した懸濁物をベースとした非水性液状布地漂白組成物として製造することもできる。好ましくは、本布地漂白組成物は粉末または顆粒の形態である。このような粉末状または顆粒状の形態は次のようにして製造することができる。すなわち、成分(a)および(b)以外の他のすべての成分を含有する水性スラリーを噴霧乾燥することによってまず最初にベース粉末をつくり、そして次にこのベース粉末の中に成分(a)および(b)を乾式配合によって添加する。さらに別の方法として、界面活性剤とビルダー成分とを含有している水性スラリーに成分(b)を加え、続いてこ

21

のスラリーを噴霧乾燥し、このあとその混合物に成分

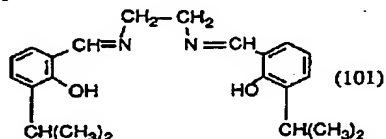
(a) を乾式配合する方法がある。さらにいま 1 つの方法として、陰イオン界面活性剤とビルダー成分とを含有する水性スラリーに非イオン成分を全く存在させないか、またはごく一部分だけ存在させ、そしてこれを噴霧乾燥してベース粉末をつくり、別に非イオン界面活性剤成分の中に成分 (b) を配合し、次にこれを上記の噴霧乾燥ベース粉末に加え、そして最後にこの混合物に成分 (a) を乾式配合する方法もある。

【0026】さらに本発明は、布地の漂白および／またはクリーニング方法をも包含し、その方法は漂白および／またはクリーニングされるべき布地を有効量の本発明による布地漂白組成物と接触させることを特徴とする。使用される布地漂白組成物の量は、好ましくは、マンガニ錯塩 (b) の量が当該漂白および／またはクリーニング浴にマンガニ 0.001 乃至 100 ppm, さらに好ましくは 0.01 乃至 20 ppm を与えるような量である。以下、本発明をさらに実施例によって説明する。実施例中の部およびパーセントは、特に別途記載のない限り重量ベースである。

【0027】実施例 1

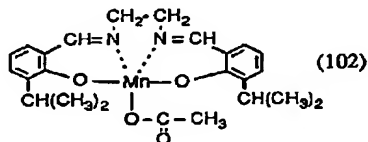
エタノールの 500 ml 中の 3-イソプロピルサリチルアルデヒドの 34.5 g の溶液に、エチレンジアミンの 6 g を 60℃において 1 時間にわたり滴下する。60℃において、さらに 2 時間撹拌を続け、そして生成した沈殿を濾別する。しかして、下記式の黄色液状化合物 34.5 g を得る。この収量は理論値の 98% に相当する。

【化 53】



エタノールの 350 ml 中に溶解された上記式 (101) の化合物 10.6 g に、酢酸マンガニ(II)・4H₂O 7.4 g を添加する。生じた暗褐色溶液を、65℃において 3 時間撹拌し、そのあと蒸発乾固する。これにより下記式の化合物 10.5 g を得る。この収量は理論値の 75% に相当する。

【化 54】



式 (102) の化合物の元素分析は下記の通り。

22

実験式: C₂₄H₂₉MnN₂O₄・0.8 3-イソプロピルサリチルアルデヒド

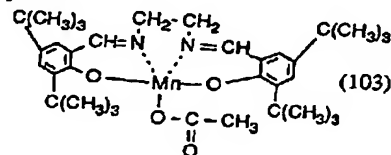
計算値 C 64.47 H 6.48 N 4.70 Mn 9.23%

測定値 C 64.5 H 6.7 N 5.0 Mn 9.46%

【0028】実施例 2

実施例 1 に記載した方法により、ただしサリチルアルデヒド出発物質を相応的に変更して下記式の化合物を暗褐色の生成物として理論値の 91% の収率で得た。

【化 55】



式 (103) の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: C₃₄H₄₉MnN₂O₄・1.0 酢酸

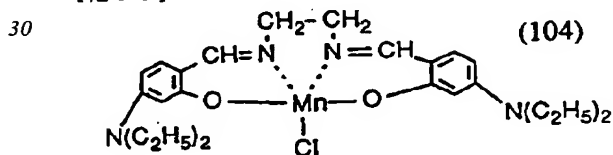
20 計算値 C 65.05 H 7.97 N 4.21 Mn 8.27%

測定値 C 64.3 H 8.1 N 4.2 Mn 8.44%

【0029】実施例 3

実施例 1 に記載した方法により、ただしサリチルアルデヒド出発物質と塩形成工程とを相応的に変更して下記式の化合物を赤褐色の生成物として理論値の 63% の収率で得た。

【化 56】



式 (104) の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: C₂₄H₃₂ClMnN₄O₂・0.75H₂O

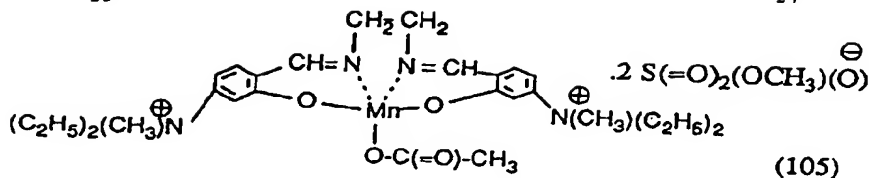
計算値 C 56.41 H 6.55 N 10.96 Cl 6.94 Mn 10.76%

40 測定値 C 56.5 H 6.6 N 10.9 Cl 6.8 Mn 9.9%

【0030】実施例 4

実施例 1 に記載した方法により、ただしサリチルアルデヒド出発物質を相応的に変更して下記式の化合物を赤色の生成物として理論値の 61% の収率で得た。

【化 57】



式(105)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{30}H_{47}MnN_4O_{12}S_2 \cdot 2.5H_2O$

計算値 C 43.90 H 6.34 N 6.83 S 7.80 10

Mn 6.70%

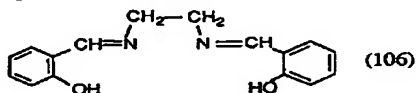
測定値 C 44.20 H 6.7 N 6.6 S 7.1

Mn 5.71%

【0031】実施例5

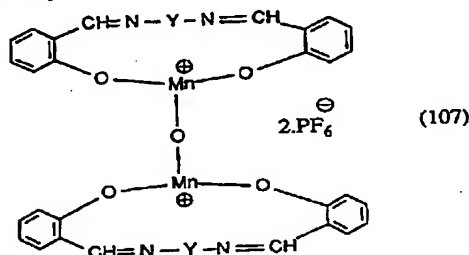
エタノールの500ml中のサリチルアルデヒドの277gの溶液に、エチレンジアミンの60gを60℃において1時間にわたり滴下する。60℃において、さらに2時間撹拌を続け、そして生成した沈殿を濾別する。しかして、下記式の黄色の化合物260gを得る。この収量は理論値の97%に相当する。

【化58】



上記化合物16gをエタノールの500ml中に溶解し、そして塩化マンガン(II)・4H₂Oの11.9gおよびヘキサフルオロリン酸カリウムの11.9gで処理する。この溶液を25℃において20分間撹拌し、次いで5℃に冷却し、この溶液を30%カセイソーダ溶液12ml、30%過酸化水素溶液6.8ml、水300mlの混合物で30 処理する。この溶液のpHを、2規定H₂SO₄溶液を使用して8乃至9に調整して濾過する。濾液を濃縮して下記式(107)のブラウンバイオレット色の結晶生成物8gを得る。この収量は理論値の32%に相当する。

【化59】



式(107)の化合物の元素分析は下記の通り。

実験式: $C_{32}H_{28}F_{12}Mn_2N_4O_5P_2$

計算値 C 40.53 H 2.99 N 5.91 F 24.04

Mn 11.59%

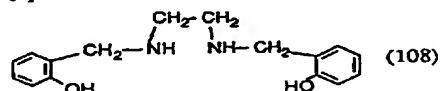
測定値 C 40.8 H 3.3 N 6.0 F 22.3

Mn 11.1%

【0032】実施例6

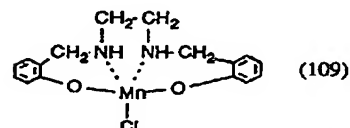
実施例5に記載した式(106)の化合物をテトラヒドロフラン溶剤に溶解し、そして5%Pd/C触媒の存在下において、25℃、常圧で水素添加した。理論収率86%で下記式の化合物を得た。

【化60】



実施例1に記載した方法によって、上記式(108)の化合物が理論収率12%で下記式の暗褐色の化合物に変換された。

【化61】



式(109)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{16}H_{18}ClMnN_2O_2 \cdot 1.5H_2O \cdot 0.33$ 化合物(108)

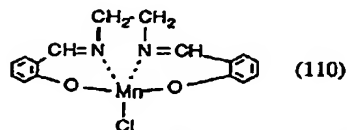
計算値 C 53.53 H 5.16 N 7.81 Cl 7.43 Mn 11.53%

測定値 C 53.1 H 5.6 N 7.4 Cl 7.8 Mn 11.7%

【0033】実施例7

実施例1に記載した方法によって、下記式(110)の化合物を得た。

【化62】



式(110)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{16}H_{14}ClMnN_2O_2 \cdot 1.92H_2O$

計算値 C 49.11 H 4.60 N 7.16 Cl 9.06 Mn 14.04%

測定値 C 49.4 H 4.6 N 7.1 Cl 8.9 Mn 13.9%

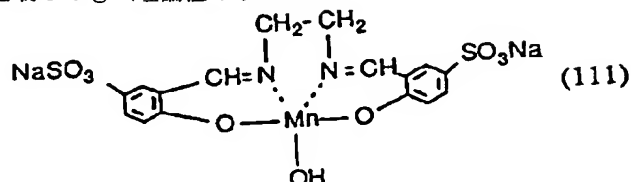
【0034】実施例8

実施例5に記載したようにして、式(106)の化合物26.8gを450mlの水に溶解し、そしてこれに酢酸マンガン(II)・4H₂Oの24.5gおよび30%カセイソーダ溶液26.2gを添加する。生じた暗褐色溶液を50

70℃において2時間撹拌し、そのあと5℃に冷却する。沈殿した暗褐色生成物を濾別し、真空乾燥する。しかして下記式(111)の化合物25g(理論値の92*

%)を得る。

【化63】



この式(111)の化合物の元素分析は下記の通りであった。 10 【化66】

実験式: $C_{16}H_{13}Mn N_2 Na_2 O_9 S_2 \cdot 1.0 H_2O$

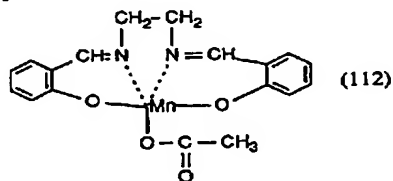
計算値 C 34.2 H 3.03 N 5.0 Mn 9.8%

測定値 C 34.2 H 3.3 N 5.6 Mn 9.3%

【0035】実施例9

実施例1に記載した方法によって、下記式(112)の化合物を得た。

【化64】



式(112)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{18}H_{17}Mn N_2 O_4$

計算値 C 56.8 H 4.5 N 7.4 Mn 14.5

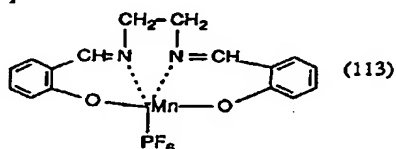
%

測定値 C 56.7 H 4.6 N 7.3 Mn 14.6 30 %

【0036】実施例10

実施例1に記載した方法によって、下記式(113)の化合物を得た。

【化65】



式(113)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{16}H_{14}F_6 Mn N_2 O_2 P \cdot 2.12 H_2O$

計算値 C 38.1 H 3.6 N 5.6 H2O 7.6

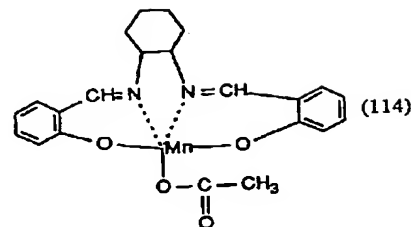
Mn 10.9 %

測定値 C 38.5 H 3.5 N 5.7 H2O 7.6

Mn 11.0 %

【0037】実施例11

実施例1に記載した方法によって、下記式(114)の化合物を得た。



式(114)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

20 実験式: $C_{22}H_{23}Mn N_2 O_4 \cdot 1.9 H_2O$

計算値 C 56.4 H 5.8 N 6.0 H2O 7.3

Mn 11.7 %

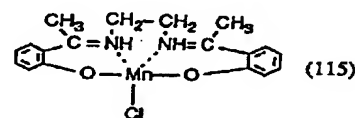
測定値 C 56.2 H 5.8 N 5.9 H2O 7.3

Mn 11.5 %

【0038】実施例12

実施例1に記載した方法によって、下記式(115)の化合物を得た。

【化67】



式(115)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{18}H_{18}Cl Mn N_2 O_4$

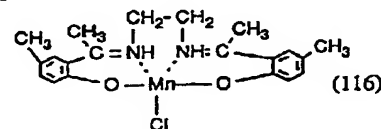
計算値 C 56.2 H 4.7 N 7.3 Mn 17.3 %

測定値 C 56.3 H 4.6 N 7.1 Mn 17.1 %

【0039】実施例13

実施例1に記載した方法によって、下記式(116)の化合物を得た。

【化68】



式(116)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{20}H_{22}Cl Mn N_2 O_2 \cdot 4.25 H_2O \cdot 0.33$

NaCl

50 計算値 C 49.1 H 5.8 N 5.72 Cl 9.65 M

n 11.23 %

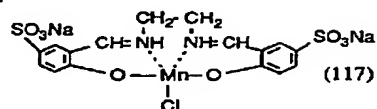
測定値 C 49.1 H 5.9 N 5.6 Cl 9.8 Mn

n 10.8 %

【0040】実施例14

実施例1に記載した方法によって、下記式(117)の化合物を得た。

【化69】



式(117)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{16}H_{12}ClMnN_2Na_2O_8S_2 \cdot 3H_2O \cdot 1.2NaCl$

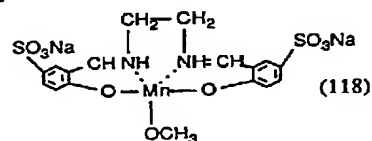
計算値 C 28.0 H 2.6 N 4.1 Mn 8.0 S 9.3 %

測定値 C 28.0 H 2.6 N 4.1 Mn 7.8 S 9.1 %

【0041】実施例15

実施例1に記載した方法によって、下記式(118)の化合物を得た。

【化70】



式(118)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{17}H_{15}MnN_2Na_2O_9S_2$

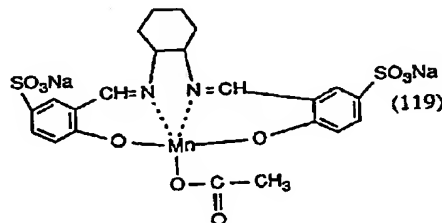
計算値 C 34.0 H 2.7 N 5.0 Mn 9.9 S 11.5 %

測定値 C 34.8 H 3.3 N 5.0 Mn 10.1 S 11.2 %

【0042】実施例16

実施例1に記載した方法によって、下記式(119)の化合物を得た。

【化71】



式(119)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

実験式: $C_{22}H_{21}MnN_2Na_2O_{10}S_2 \cdot 1.56H_2O$

計算値 C 39.6 H 3.6 N 4.2 Mn 8.2 S 50

9.6 %

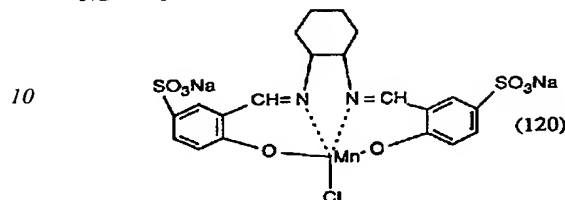
測定値 C 39.6 H 4.2 N 4.9 Mn 8.7 S

9.6 %

【0043】実施例17

実施例1に記載した方法によって、下記式(120)の化合物を得た。

【化72】



式(120)の化合物の元素分析は下記の通りであった。

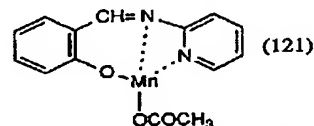
実験式: $C_{20}H_{18}ClMnN_2Na_2O_8S_2 \cdot 2.5H_2O \cdot 1.45NaCl$

計算値 C 32.2 H 3.1 N 3.8 Mn 7.4 %

測定値 C 32.2 H 3.1 N 3.8 Mn 7.2 %

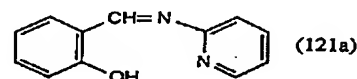
【0044】実施例18

【化73】



(A) エタノールの300ml中の2-アミノピリジンの18.8gの溶液に、サリチルアルデヒドの24.4gを加える。この混合物を70乃至75℃に加熱し、7時間攪拌する。この混合物を、その容積の3分の1にまで濃縮し、そのあと5℃に冷却する。この時に下記式のオレンジ色の生成物が結出する。

【化74】



この生成物を吸引濾過し、自然乾燥して生成物25.5g(理論値の65%)を得る。この式(121a)の化合物の元素分析は下記の通りである。

40 実験式: $C_{12}H_{10}N_2O$

計算値 C 72.71 H 5.08 N 14.13 %

測定値 C 72.6 H 5.1 N 14.1 %

(B) 上記(A)において得た式(121a)の化合物5.9gをエタノールの200mlに溶解した溶液に、酢酸マンガン(III)二水和物8.5gを添加する。得られた暗褐色の溶液を、60乃至65℃において5時間攪拌し、そして蒸発乾固する。残留物を真空乾燥して式(121)の淡褐色の化合物6.3g(理論値の68%)を得る。式(121)の化合物の元素分析は下記の通りである。

29

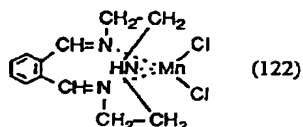
実験式: $C_{14}H_{12}MnN_2O_3 \cdot CH_3COOH$

計算値 C 49.48 H 4.38 N 7.22 Mn 14.17%

測定値 C 50.18 H 4.45 N 7.40 Mn 14.4%

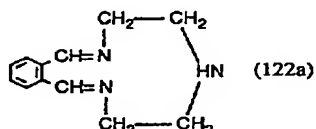
【0045】実施例 19

【化75】



(A) エタノールの 1000 ml 中のフタルジアルデヒドの 26.8 g の溶液に、ジエチレントリアミンの 21.5 g を加え、この混合物を 25℃ において 20 時間撹拌する。得られた溶液が緑褐色となる。この溶液を蒸発乾固して、下記式の濃褐色の液体 40 g (理論値の 100%) を得る。

【化76】



(B) 上記で得られた式 (122a) の生成物 20.1 g をエタノールの 250 ml に溶解した溶液を、エタノールの 250 ml 中の塩化マンガン(II)四水和物 19.8 g の溶液に添加する。黄土色の懸濁物が生成する。これを 25℃ において 18 時間撹拌する。生成物を吸引濾過し、エタノールで洗い、そして 25℃ において真空乾燥して、式 (122) の黄土色の生成物 28 g (理論値の 85%) を得る。式 (122) の化合物の元素分析は下記の通りである。

実験式: $C_{12}H_{14}Cl_2MnN_3$

計算値 C 37.81 H 5.55 N 11.02 Cl 18.60

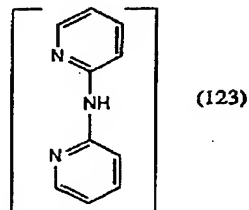
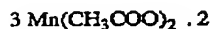
Mn 14.41%

測定値 C 38.0 H 5.0 N 10.5 Cl 19

Mn 15.4%

【0046】実施例 20

【化77】



エタノールの 50 ml 中の 2, 2'-ピリジルアミンの 5.1 g の溶液に、酢酸マンガン(II)四水和物 7.4 g を添加し、この混合物を 25℃ において 18 時間撹拌する。生成物を吸引濾過し、メタノールで洗い、そして 25℃ において真空乾燥して、上記式 (123) の白色の生成物 6.6 g (収率 58%) を得る。式 (123) の化合物の元素分析は下記の通りである。

30

実験式: $C_{32}H_{36}MnN_6O_{12}$

計算値 C 44.62 H 4.21 N 9.76 Mn 1

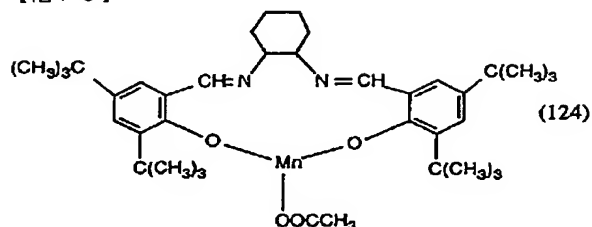
9.13%

測定値 C 44.70 H 4.15 N 9.72 Mn 1

9.8%

【0047】実施例 21

【化78】



エタノールの 400 ml に、1, 2-ビス(3, 5-ジ tert-ブチルサリチリドアミノ)シクロヘキサンの 8.2 g を添加し、この混合物を 65℃ に加熱し、生じた黄色懸濁物に酢酸マンガン(II)四水和物 3.7 g を添加する。しばらくすると暗褐色溶液が生成する。この溶液を 15 時間撹拌し、そのあと蒸発乾固して上記式 (124) の暗褐色の粉末 9.5 g (収率 92.8%) を得る。式 (124) の化合物の元素分析は下記の通りである。

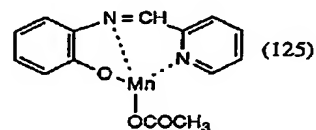
実験式: $C_{38}H_{55}MnN_2O_4 \cdot 1.33H_2O$

計算値 C 66.85 H 8.43 N 4.10 Mn 8.05%

測定値 C 66.98 H 8.53 N 4.00 Mn 7.82%

【0048】実施例 22

30 【化79】



エタノールの 200 ml 中において、o-アミノフェノールの 10.9 g とピリジン-2-アルデヒドの 10.7 g とを 60 乃至 65℃ において 5 時間撹拌する。つぎに、この溶液を酢酸マンガン(II)四水和物 24.5 g で処理し、そして 60 乃至 65℃ において 5 時間撹拌する。この溶液を蒸発し、その残留物を真空乾燥して、上記式 (125) の赤褐色の生成物 31 g (収率 95%) を得る。この式 (125) の化合物の元素分析は下記の通りである。

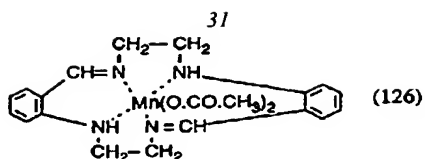
実験式: $C_{14}H_{12}MnN_2O_3 \cdot 0.83H_2O$

計算値 C 51.58 H 4.22 N 8.59 Mn 16.87%

測定値 C 51.76 H 3.91 N 8.11 Mn 16.80%

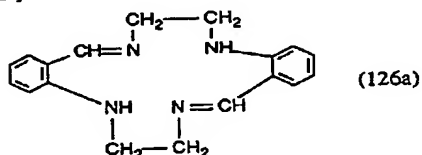
【0049】実施例 23

50 【化80】



(A) トルエンの1000ml中のジアミノエタンの405mlの溶液に、ギ酸20mlと銅粉63.4gとを添加する。この懸濁物を100℃に加熱し、そしてトルエンの115ml中のo-クロベンゾアルデヒドの111mlの溶液を2時間かけて滴下して処理する。100℃において4時間経過した後、この混合物を75℃に冷却し、銅粉を濾別する。濾液は二相分離する。上のトルエン相を分離し、100mlにまで濃縮する。この濃縮物をエタノールの200mlで稀釈し、25℃に48時間放置する。結晶として析出した生成物を吸引濾過し、40℃において真空乾燥して、下記式の黄色の生成物24g (収率16%)を得る。

【化81】



(B) 上記(A)において得られた式(126a)の化合物5.8gと、酢酸マンガ(II)四水和物5gとを200mlのエタノール中において12時間撹拌する。生成物を吸引濾過し、エタノールで洗い、真空乾燥して、標記式(126)の化合物を得る。式(126)の化合物の元素分析は下記の通りである。

実験式: $C_{22}H_{26}MnN_4O_4 \cdot 0.14MnO_2$

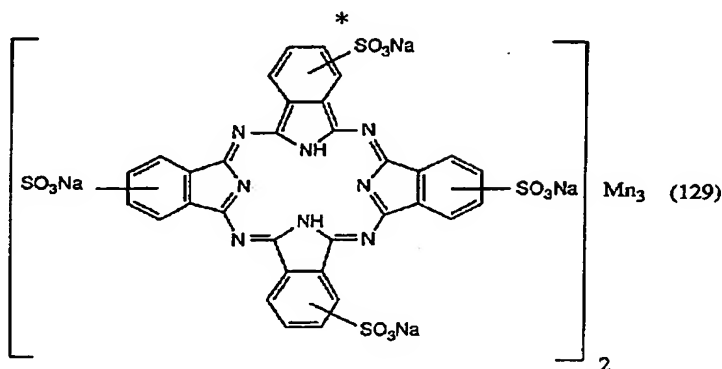
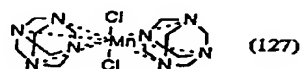
計算値 C 55.30 H 5.48 N 11.72 Mn 13.1

測定値 C 55.34 H 5.55 N 11.80 Mn 12.7

0%

【0050】実施例24

【化82】



水140ml中のフタロシアニンテトラスルホン酸の1

3.8gの溶液に、酢酸マンガ(II)二水和物4.2

*メタノールの200ml中の塩化マンガ(II)19.8gの溶液に、ヘキサメチレンテトラミンの14gを添加する。25℃において20時間撹拌した後、沈殿した生成物を吸引濾過し、25℃において真空乾燥して、標記式(127)の化合物18.5g (収率91%)を得る。

式(127)の化合物の元素分析は下記の通りである。

実験式: $C_{12}H_{24}Cl_2MnN_8 \cdot 2H_2O$

計算値 C 32.59 H 6.38 N 25.34 Cl

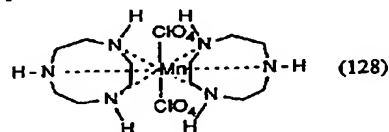
16.03 Mn 12.42%

測定値 C 32.2 H 6.5 N 24.8 Cl 16.2

Mn 12.4%

【0051】実施例25

【化83】



20 メタノールの80ml中のトリアザシクロノナン(3)の3gの溶液に、過塩素酸マンガ六水和物2gを添加する。直ちに白色懸濁物が形成される。30分後、酢酸ナトリウムの1gを添加し、そしてこの混合物を25℃において24時間撹拌する。生成物を吸引濾過し、メタノールで洗い、25℃において真空乾燥して、標記式(128)の白色の生成物1.8g (収率65%)を得る。式(128)の化合物の元素分析は下記の通りである。

実験式: $C_{12}H_{30}Cl_2MnN_6O_8$

計算値 C 28.12 H 5.86 N 16.41 Cl 13.87

Mn 10.74%

測定値 C 28.1 H 6.2 N 16.3 Cl 13.6

Mn 11.0%

【0052】実施例26

【化84】

33

この混合物をさらに6時間攪拌する。このあと、5℃に冷却し、吸引濾過する。濾別された物質を200mlの水に溶解し、40時間透析を行う。残存溶液を蒸発乾固し、その残留物を真空乾燥して、式(129)の黒色の生成物3.5g(収率20%)を得る。式(129)の化合物の元素分析は下記の通りである。

実験式: $C_{64}H_{40}Mn_3N_{16}O_{24}S_8 \cdot 2.2H_2O$

| | |
|---|-------|
| (C _{11.5}) アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム | 8.0% |
| 獣脂アルコールテトラデカンエチレングリコールエーテル (エチレンオキシドの14モル) | 2.9% |
| ナトリウムセッケン | 3.5% |
| トリリン酸ナトリウム | 43.8% |
| ケイ酸ナトリウム | 7.5% |
| ケイ酸マグネシウム | 1.9% |
| カルボキシメチルセルロース | 1.2% |
| エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA) | 0.2% |
| 硫酸ナトリウム | 21.2% |
| 水 | 9.8% |

次に、上記ECE粉末7.5g/l、過ホウ酸ナトリウム一水和物1.13g/lおよび実施例8記載の式(111)の化合物0.015g/lを含有する水性洗濯浴を調製した。この洗濯浴(硬度12度の市営水道水を使用)400mlに、赤ワイン、紅茶、コーヒーまたはブラックベリーで汚染された試験綿布12.5g、および漂白綿布37.5g(浴比は1:8となる)を入れた。各洗濯浴を、15℃から10分間かけて、25℃、40℃または60℃の試験温度まで加熱し、そしてさらに10分間各試験温度に保持した。このあと洗濯物をそれぞれ水道※

34

| | | | | | | | | |
|------|----|-------|---|------|---|------|---|-------|
| *計算値 | C | 31.78 | H | 3.50 | N | 9.27 | S | 10.61 |
| | Mn | 6.81% | | | | | | |
| 測定値 | C | 32.1 | H | 3.2 | N | 9.4 | S | 10.7 |
| | Mn | 6.79% | | | | | | |

【0053】実施例27

下記成分を記載した割合で使用して標準(ECE)粉末洗剤をつくった。

※の冷流水ですすぎ洗いし、拭いて干し、そしてアイロンがけした。このあと、各試験布片の明度(brightness)(Y)を、ICSSF500分光光度計を使用して測定した。測定値Yは達成された漂白効果のレベルの尺度を提供する。Yの1単位の差は明瞭に視覚的に認知可能である。比較のために、過ホウ酸塩のみを使用して(すなわち、式109の化合物を使用しないで)25℃において洗濯した各試験布片についてもY値を測定した。得られた結果は次表のとおりであった。

【表1】

| 汚れの種類 | ΔY | | | | | |
|---------|------------|-----|-----|---------------------|-----|-----|
| | 15% 過ホウ酸塩 | | | 15%過ホウ酸塩+0.2%化合物110 | | |
| | 25℃ | 40℃ | 60℃ | 25℃ | 40℃ | 60℃ |
| 赤ワイン | Y= 64 | +1 | +3 | +4 | +6 | +16 |
| 紅茶 | Y= 65 | 0 | +5 | +4 | +10 | +22 |
| コーヒー | Y= 72 | +1 | +5 | +4 | +6 | +14 |
| ブラックベリー | Y= 60 | +2 | +7 | +7 | +10 | +23 |

表に示した結果から、いずれの所定温度の場合にも、本発明による布地漂白組成物を使用すると、過ホウ酸塩を単独で使した場合に比較して3乃至5倍の漂白効果が得られることが明らかである。さらに、本発明による布地漂白組成物を使用すると、25℃においてすでに、過ホウ酸塩を単独で使して60℃において得られる漂白効果と同等の漂白効果が達成されることがわかる。式

(111)の化合物の代わりに、式(110)、(112)、(114)、(117)、(118)、(119)、(120)、(121)、(122)、(123)、(124)、(125)、(126)、(128)または(129)を使用した場合にも上記と同一ような結果を得た。

フロントページの続き

(72) 発明者 クロード エクハルト
フランス国, 68400 リーディスハイム,
リュウ デ ジョンクイルス, 16

(72) 発明者 ディーター ライナー
ドイツ国, カンデルン 79400, ヴォルフ
スホイレ 10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.